

ратимая емкость Zr–TiO<sub>2</sub> и Hf–TiO<sub>2</sub> значительно выше (140 и 154 мА•ч/г, соответственно), по сравнению с Mo–TiO<sub>2</sub> (82 мА•ч/г) и недопированным TiO<sub>2</sub> (64 мА•ч/г). Из полученных данных следует, что твердотельная диффузия ионов лития в решетке диоксида титана является для исследуемых анодных материалов лимитирующей стадией, ограничивающей обратимость электрохимического процесса в целом. При этом допирование TiO<sub>2</sub>-анатаз ионами металлов, имеющих больший по сравнению с Ti<sup>4+</sup> ионный ра-

диус, в значительной степени облегчает транспорт Li<sup>+</sup>.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-33-00009). За помощь в проведении экспериментов и участие в обсуждении результатов авторы выражают благодарность чл.-корр. РАН С.В. Гнеденкову, д.х.н., доценту С.Л. Синябрюхову, д.т.н. В.В. Железнову, к.х.н. Е.И. Войт, к.х.н. А.Б. Подгорбунскому, Ю.В. Сушкову.

### Список литературы

1. Opra D.P., Gnedenkov S.V., Sinebryukhov S.L., Voit E.I., Sokolov A.A., Modin E.B., Podgorbunsky A.B., Sushkov Y.V., Zheleznov V.V. // *J. Mater. Sci. Technol.*, 2016.– 33.– 527–534.
2. Jiang C., Zhang J. // *J. Mater. Sci. Technol.*, 2013.– V.29.– P.97–122.
3. Zhang W., Gong Y., Mellott N.P., Liu D., Li J. // *J. Power Sources*, 2015.– 276.– 39–45.
4. Zhang J., Zhang J., Ren H., Yu L., Wu Z., Zhang Z. // *J. Alloy. Compd.*, 2014.– 609.– 178–184.
5. Das S.K., Gnanavel M., Patel M.U.M., Shivakumara C., Bhattacharyya A.J. // *J. Electrochem. Soc.*, 2011.– 158.– 290–1297.
6. Anh L.T., Rai A.K., Thi T.V., Gim J., Kim S., Shin E.-C., Lee J.-S., Kim J. // *J. Power Sources*, 2013.– 243.– 891–898.
7. Wang Y., Chen T., Mu Q. // *J. Mater. Chem.*, 2011.– 21.– 6006–6013.

## СТРУКТУРНАЯ НЕЖЕСТКОСТЬ И КИНЕТИКА ВОССТАНОВЛЕНИЯ β-ФОСФОРИЛИРОВАННЫХ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ

В.И. Пастухов

Научный руководитель – д.х.н., в.н.с. Л.А. Шундрин

Новосибирский государственный университет  
630090 Россия, г. Новосибирск, ул. Пирогова 2

Институт органической химии имени Н.Н. Ворожцова СО РАН  
630090, Россия, г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева 9, vitpastyhov@gmail.com

Стабильные нитроксильные радикалы (НР) благодаря простому для анализа спектру ЭПР, чувствительному к изменениям условий среды, а также устойчивости в различных средах нашли широкое применение в методе спиновых зондов [1] (рис. 1).

При замене одной из четырех метильных групп в β-положении относительно фрагмен-

та NO на P(O)(OEt)<sub>2</sub> группу наблюдается разрешенная изотропная сверхтонкая структура с ядром <sup>31</sup>P.

Соответствующая константа β – фосфорного изотропного сверхтонкого взаимодействия (ИСТВ) необычайно чувствительна к природе растворителя, что позволяет количественно определить микропримеси протон-донорных

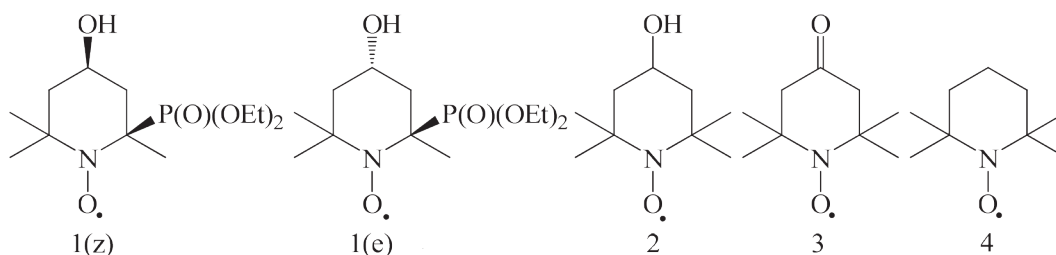


Рис. 1. Структуры исследуемых радикалов

жидкостей в неполярных растворителях [2]. Такая чувствительность связана со структурной нежесткостью НР и обусловлена конформационной зависимостью β-фосфорного ИСТВ.

В случае НР **1(z)** фосфорноэфирный остаток может находиться в аксиальном и экваториальном положении относительно циклогексильного остова. При конформационном переходе типа «кресло-кресло» **1(z)<sub>a</sub>** ↔ **1(z)<sub>e</sub>** (рис. 2) наблюдалось образование внутренней водородной связи, которая стабилизируется в неполярных растворителях. Методом ЭПР впервые определены термодинамические параметры конформационного равновесия в толуоле ( $\Delta H = -18$  кДж/моль,  $\Delta S = -75$  Дж/(моль·К)) в температурном диапазоне  $193 < T < 293$  К, причем при высоких температурах в спектрах ЭПР превалирует конформер **1(z)<sub>a</sub>**, а при низких – **1(z)<sub>e</sub>**. НР **1(e)** (рис. 1) в исследованном температурном диапазоне динамически не активен.

Эффективная константа скорости восста-

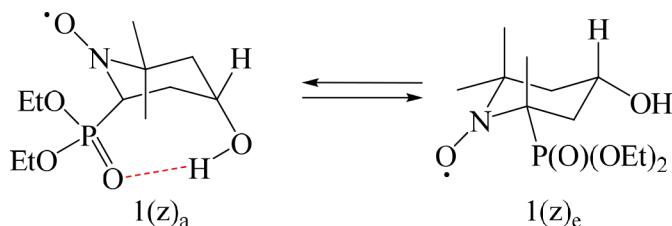


Рис. 2. Конформационное равновесие, реализующее в случае НР **1(z)**

новления НР **1(z)** аскорбат-анионом в водном 50 мМ фосфатном буфере оказалась вдвое больше, чем у НР **1(e)**, что объясняется меньшим экранированием радикального фрагмента НР **1(z)** из-за его конформационной лабильности. Отметим, что константы скорости восстановления НР **2**, содержащего ОН– группу в 4-м положении циклогексильного остова выше, чем у НР **3, 4**, что может быть связано с участием ОН-группы в механизме одноэлектронного восстановления НР, благодаря наличию протолитического равновесия типа  $\text{OH} = \text{O}^- + \text{H}^+$  с возможностью последующего редокс-процесса с участием алкоколят-аниона.

### Список литературы

1. *Imidazoline nitroxides: In 2 v. / E.d. Volodarsky. L.B.– Boca Raton, FL: CRC Press, 1988.– Vol.1: Synthesis and properties.– 222p.– Vol.2.– Applications.– 162p.*
2. *Audran G. et al. Solvent effect in β-phosphor-*

*ylated nitroxides. Part 4: detection of traces of water by electron paramagnetic resonance // Organic & biomolecular chemistry, 2016.– T.14.– №4.– P.1288–1292.*

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦИНКА МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПОЗИТНОГО ЭЛЕКТРОДА

Ю.А. Полубояринова

Научный руководитель – к.х.н., доцент С.В. Шумар

Национальный исследовательский Томский государственный университет  
634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина 36, ju-li-a.kz@mail.ru

Цинк является одним из важных элементов, необходимых для нормальной жизнедеятельности организма и широко применяемым в различных отраслях промышленности. Контроль за содержанием элемента в различных объектах возложен на физические и физико-химические методы анализа, многие из которых требуют наличие дорогостоящей аппаратуры [1]. Потенциометрический метод анализа позволяет проводить измерение концентраций определяемых ионов в широком диапазоне концентраций, а

компьютерная обработка результатов анализа позволяет снизить предел обнаружения и повысить точность анализа. Огромный выбор индикаторных электродов расширяет возможности метода. В данной работе изучены возможности нового электрохимического сенсора (ТКС) твердого композитного углеродсодержащего электрода для определения цинка методом потенциометрического титрования. Изучаемый электрод имеет длительное время жизни без обновления поверхности, низкую стоимость, обладает воз-